(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro





(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 30. Oktober 2003 (30.10.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 03/089377 A1

(51) Internationale Patentklassifikation7:

C02F 1/50

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP03/03917

(22) Internationales Anmeldedatum:

17. April 2003 (17.04.2003)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

t: 19. April 2002 (19.04.2002) DE

102 17 649.3 (71) Anmelder und

(72) Erfinder: STADELMANN, Heinz, W. [DE/DE]; Turmstrasse 13, 72770 Reutlingen (DE). (74) Anwalt: MAMMEL, Ulrike; Mammel und Maser, Tilsiter Str. 3, 71065 Sindelfingen (DE).

- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,

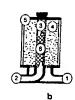
[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: STERILISATION SYSTEM, ESPECIALLY FOR STERILISING DRINKING WATER AND INDUSTRIAL WATER AND THE PRODUCTION AND USE OF SAID STERILISATION SYSTEM

(54) Bezeichnung: ENTKEIMUNGSSYSTEM, INSBESONDERE ZUR ENTKEIMUNG VON TRINK- UND BRAUCHWASSER SOWIE HERSTELLUNG UND VERWENDUNG DES ENTKEIMUNGSSYSTEMS

A Einsatz-Beispiele



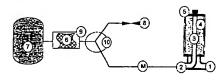


Zutauf: Stach-, Brunnen- o. Oberfächenwasser
 Semmelianset gereinigtes Wasser
 Semmelianse

Ablaut: gereinignes V
 Fiftermedium
 Subergewebe oder -

M) Modifier, wenn Filtermedium = Umkahrosmosemembran - option

- (57) Abstract: The invention relates to a method for producing a sterilisation system, especially for sterilising drinking water and water for industrial use. The precious metal surface of a base material containing precious metal is initially oxidised in an acidic solution and subsequently treated in an aqueous saline solution. The invention also relates to a sterilisation system and the use thereof.
- (57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Entkeimungssystems, insbesondere zur Entkeimung von Trinkund Brauchwasser, wobei die Edelmetalloberfläche eines Edelmetall umfassenden Basismaterials zunächst in einer sauren Lösung oxidiert und anschiessend in einer wässrigen Salzlösung behandelt wird. Die Erfindung betrifft auch ein System zu Entkeimung und die Verwendungen des Entkeimungssystems.



A EXAMPLES OF USE I WLET : PUBLIC WATER, WELL WATER AND SURFACE WATE COLLECTING CHANNEL FOR PURFIED WATER

3 COLLECTING CHANNEL FOR 4 FILTER MEDIUM 5 FILTER HOUSING

6 SILVER CLOTH OR WO 7 STORAGE TANK 8 POINT OF REMOVAL 9 FILTER CARTRIDGE

M MODIFIER IF THE FILTER MEDIUM IS A REVERSE OSMOSIS MEMBRANE - OPTION

VO 03/089377 A1



PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen. WO 03/089377 PCT/EP03/03917

Entkeimungssystem, insbesondere zur Entkeimung von Trinkund Brauchwasser sowie Herstellung und Verwendung des Entkeimungssystems

Mikrobiologisch belastetes Trinkwasser kann beim Genuss zu schweren Erkrankungen führen. Um dies zu verhindern, wird Trinkwasser durch entsprechende physikalisch-chemische Prozesse aufbereitet. Um einen nachhaltigen Schutz gegen Rückverkeimung zu gewährleisten, wird dem aufbereiteten Trinkwasser zum Beispiel Chlor zugesetzt.

Lässt man Trinkwasser über längere Zeit stehen oder bereitet man das von den Versorgern über das öffentliche Leitungsnetz zur Verfügung gestellte Trinkwasser durch Aktivkohlefilterung oder durch umgekehrte Osmose am point of use zur Geschmacksverbesserung oder zur weiteren Reduktion unerwünschter Inhaltsstoffe nachträglich auf, dann geht dieser Rückverkeimungsschutz durch die Entfernung des im Wasser befind-

lichen Chlors verloren. So ist bekannt, dass die vorwiegend im häuslichen Bereich eingesetzten Filtersysteme zur Trinkwassernachbehandlung innerhalb kurzer Zeit derart verkeimen, dass zum Beispiel die Richtwerte der Trinkwasserverordnung deutlich überschritten werden und dieses Wasser aus mikrobiologischen Gründen für den menschlichen Verzehr somit ungeeignet ist. Gleiches gilt für in Tanks abgefülltes Trinkwasser (zum Beispiel Wohnmobile) oder für Luftbefeuchter und Klimaanlagen, wo sich oft innerhalb weniger Tage eine starke Verkeimung beobachten lässt.

Diese Keime werden beim Trinken aufgenommen oder mit dem verdunsteten Wasser freigesetzt. Im letzteren Fall kann das zum sogenannten Befeuchterfieber führen. Setzt man als Verkeimungsschutz biozide Wirkstoffe zu, dann werden diese beim Trinken oder über die Atmung aufgenommen. Dies kann ernsthafte Erkrankungen zur Folge haben.

In geschlossenen Systemen wie Tanks, Leitungssystemen oder Wasserbetten verändert sich aufgrund einsetzender mikrobiologischer Aktivitäten die Wasserqualität. Das Wasser riecht muffig, die in Wasserbetten beobachtete Gasentwicklung macht einen regelmäßigen Austausch des Wassers erforderlich.

Weiterhin kritisch sind Warmwasserbehälter, Duschköpfe oder einfache Untertischboiler, in denen sich aufgrund der erhöhten Temperatur besonders gefährliche, thermotolerante Keimbelastungen entwickeln können.

Hygienisch einwandfreies Trinkwasser ist eines der dringendsten Probleme der Entwicklungsländer. Die in der "Ersten Welt" eingesetzten Technologien zur Trinkwasserdesinfektion sind teuer und müssen laufend gewartet und kontrolliert werden, um eine zuverlässige Entkeimung des Trink- und Brauchwassers sicherzustellen. Die aufwendige Steuer-, Mess- und Regeltechnik ist zudem nur von qualifiziertem Fachpersonal beherrschbar. Kostengünstig können diese Anlagen nur als zentrale An-

PCT/EP03/03917

lage betrieben werden, was eine entsprechende Infrastruktur voraus-

setzt. Diese Voraussetzungen sind in der "Dritten Welt" nicht gegeben.

Für die "Dritte Welt" müssten vielmehr Entkeimungsverfahren bereitgestellt werden, die über lange Zeiträume (Jahre) wartungsfrei eine zuverlässige Entkeimung des Trink- und Brauchwassers sicherstellen.

Bei den bislang eingesetzten Technologien wird eine zuverlässige Entkeimung nur dann erreicht, wenn eine kontinuierliche Überwachung der relevanten Betriebsparameter erfolgt, gleichzeitig eine permanente Betreuung durch qualifiziertes Fachpersonal gewährleistet ist und man über eine funktionierende Infrastruktur - Leitungsnetz - verfügt. Diese Voraussetzungen sind insbesondere in der "Dritten Welt" und im häuslichen Bereich nicht oder nur unvollständig gegeben. Die hohen Kosten und/oder der Mangel an qualifiziertem Personal sprechen hier dagegen.

Aufgrund der oben geschilderten Probleme ist das Trinkwasser in großen Teilen der so genannten "Dritten Welt" erheblich mikrobiell belastet.

Im häuslichen Bereich ("Erste Welt") werden verschiedene Nachbehandlungsanlagen eingesetzt, die auf photochemischer Behandlung des Wassers (UV-Desinfektion) oder chemischen Zusätzen, beispielsweise Silberverbindungen, basieren.

Eine Desinfektion mit UV-Licht findet jedoch nur während des Bestrahlungsvorgangs selbst statt, so dass keine "Depot-Wirkung" besteht. Darüber hinaus führt die Bestrahlung mit UV-Licht zur unkontrollierten photochemischen Veränderung der Wasserinhaltsstoffe, was unerwünscht ist.

Neben der UV-Desinfektion sind auch verschiedene Entkeimungsverfahren auf Silberbasis bekannt.

Die WO 82/03381 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Formkörpern zur Keimfreihaltung von Wässern und wässrigen Lösungen, bei dem eine in Wasser schwerlösliche, die Entwicklung von Keimen verhindernde Metallverbindung wie beispielsweise AgCl mit oder ohne Trägersubstanzen unter einem Druck von mindestens 8.000 kg/cm² verformt wird. Anschließend wird die Metallverbindung durch Beimengung leichtlöslicher Salze, durch thermische oder chemische Behandlung aktiviert.

Als Formkörper werden Presslinge, in eine Kunststoffmembran eingeschweißte Silberverbindungen oder auf einem inerten Träger, zum Beispiel Silber-, Gold- oder Platindraht, Magnesiumoxid, Aluminiumoxid aufgeschmolzene Metailverbindungen eingesetzt.

Die gewünschte Keimfreiheit wird bei diesen in geschossenen Systemen eingesetzten Formkörpern, die 0,1 bis 1,0 mg Silber/I freisetzen, durch einen Silberüberschuss erreicht. Diese Silberwerte liegen weit über der derzeit zulässigen Silberkonzentration von 0,01 mg/I (allgemeiner Wert EU-Richtlinie, Trinkwasser-Verordnung (TVO), beziehungsweise 0,08 mg/I (TVO bei Behandlung mit Silber)) und überschreiten teilweise selbst die zulässigen Silberwerte in Abwässern, die derzeit, abhängig von Industriezweig, bei 0,1, 0,5 beziehungsweise 0,7 mg/I liegen.

Nachteilig an diesen Formkörpern ist weiterhin neben der aufwendigen Herstellung unter Druck, dass diese Formkörper nur in geschlossenen Systemen einsetzbar sind und nach Öffnen des Systems nachdosiert werden muss. Die in dieser Druckschrift vorgeschlagenen Aluminiumverbindungen als Trägermaterialien sind zudem hinsichtlich der Freisetzung von Al³⁺-Ionen bedenklich, da sie toxikologisch relevant sein können. Auch können die aus dieser Druckschrift bekannten Formkörper nicht zur Keimfreihaltung von Wässern und wässrigen Lösungen eingesetzt werden, die unedlere Metalle als Silber enthalten und müssen im Dunkeln aufbewahrt werden.

Die oben beschriebenen Probleme mit der Überschreitung der zulässigen Silberionenkonzentrationen, dem unkontrollierten Freisetzen von Silberionen und dem Erfordernis der Nachdosierung treten darüber hinaus auch in dem aus dem Stand der Technik zur Entkeimung bekannten Zutropfen

von Silbersalzlösungen oder dem Einsatz von mit Silberionen beschichteter Aktivkohle oder den Silberionen umfassenden Ionenaustauschern auf.

Aus der DE 712 792 sind Verfahren zur Herstellung von Erzeugnissen gesteigerter oligodynamischer Wirksamkeit bekannt, bei welchen angeätzte Edelmetalle zur Sterilisation verwendet werden. Das Ätzen erfolgt unter vergleichsweise milden Bedingungen in Wasserstoffperoxidlösung, Hypochloridlösung oder elektrolytisch mit geringen Stromdichten, um die Edelmetalloberfläche aufzurauen. Die Behandlung mit diesen Ätzmitteln dient dazu, im wesentlichen an der Edelmetalloberfläche adsorbierte organische Moleküle zu entfernen. Der angeätzte Grundkörper wird anschließend direkt zur Sterilisation eingesetzt.

Aus der DE 2 307 345 ist bekannt, zur Desinfektion von Wasser einen Filterkörper aus Kupfernetz, der stellenweise versilbert ist, einzusetzen.

Aus der DE 100 29 082 ist weiterhin ein Verfahren zur Entkeimung von Trinkwasser und Brauchwasser durch aktivierte Edelmetalle bekannt, bei dem ein Edelmetall in einem ersten Schritt zur Entfernung von Passivierungsschichten angeätzt und anschließend in einer nicht näher bezeichneten Salzlösung aktiviert wird.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, Entkeimungssysteme bereitzustellen, die einfach herstellbar und umweltfreundlich sind sowie über lange Zeiträume (Jahre) wartungsfrei direkt am point of use eine zuverlässige Entkeimung des Trink- und Brauchwassers sicherstellen und ein Verfahren zur Herstellung und Verwendungen dieser Entkeimungssysteme anzugeben.

Diese Aufgabe wird durch die Merkmale der Ansprüche 1, 10 und 20 gelöst.

Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Entkeimungssystems wird die Edelmetalloberfläche eines Edelmetall umfassenden Basismaterials zu-

nächst in einer sauren Lösung oxidiert und direkt anschließend oder nach Abspülen mit Wasser in einer wässrigen Salzlösung behandelt. Durch die Behandlung mit der wässrigen Salzlösung werden in Abhängigkeit von der Art und Konzentration der Anionen in der wässrigen Salzlösung schwerlösliche Edelmetallsalze oder ein Gemisch von Edelmetallsalzen unterschiedlicher Löslichkeitsprodukte auf der Edelmetalloberfläche gebildet, die direkt auf dem Edelmetallmaterial aufgewachsen sind. Hierdurch werden wesentliche Vorteile erreicht:

Das erfindungsgemäße Entkeimungssystem ist selbsterneuernd, da die bei der Entkeimung an das Wasser abgegebenen Edelmetallionen aus der Oberfläche direkt aus dem Kernmaterial nachgeliefert werden.

Zwischen Kernmaterial und Edelmetallsalz-Oberfläche existiert keine Grenzschicht. Die Erneuerung verbrauchter Edelmetallionen aus dem Kernmaterial ist somit nicht kinetisch gehemmt, so dass eine hinreichend schnelle Nachlieferung durch das Redox-System Edelmetall/Edelmetallion gewährleistet ist. Der zur Oxidation notwendige Sauerstoff kann dank der mikroporösen, amorphen Oberfläche ungehindert an die Ag/Ag⁺-Grenzfläche diffundieren.

Die Edelmetallsalz-Oberfläche ist extrem groß und weist mit amorphen und kristallinen Bereichen Regionen unterschiedlicher Aktivität auf. Die kristallinen und amorphen Edelmetallsalze stehen im direkten Kontakt zueinander und im direkten Kontakt zur blanken Silberoberfläche, so dass sich insgesamt folgende Regionen unterschiedlicher Redoxaktivität und Löslichkeit ausbilden:

- über Poren der amorphen Schicht zugängliche reine Silberoberfläche,
- ii) amorphe Edelmetallsalzschicht,
- iii) kristalline Edelmetallsalzschicht,

- iv) Kontaktzone Silber amorphe Edelmetallsalzschicht,
- v) Kontaktzone Silber kristalline Edelmetallsalzschicht und
- vi) Kontaktzone amorphe Edelmetallsalzschicht kristalline Edelmetallsalzschicht,
- vii) Kontaktzone Silber amorphe Edelmetallsalzschicht kristalline Edelmetallsalzschicht,

also ein-, zwei- beziehungsweise dreiphasige Gebiete, deren Verhältnis sich durch die Herstellungsbedingungen steuern lässt.

Befindet sich das erfindungsgemäße Entkeimungssystem in dem zu entkeimenden Wasser, so stellt sich ein Gleichgewicht der Edelmetallionen
im Wasser und auf der Oberfläche ein. Die gelösten Ionen üben einen
"Druck" auf die Ionen der Oberfläche aus und verhindern somit, dass
diese ebenfalls in Lösung gehen. Bei der Entnahme von Wasser und dem
dadurch im allgemeinen bedingten Zustrom von frischem Wasser im offenen System ändert sich die Edelmetallionenkonzentration und damit
der "Druck" auf die Ionen der Oberfläche. Diese gehen so lange in Lösung, bis die ursprüngliche Konzentration wieder hergestellt ist. Die Verluste von Edelmetallionen an der Oberfläche werden durch das Edelmetall-Basismaterial ausgeglichen.

Durch das Redox-System Edelmetall/Edelmetallsalz (kinetisch nicht gehemmt) ist das System, auch bei Einsatz von Silbersalzen, gegen Belichtung und unedlere Metallionen als das betreffende Edelmetallsalz unempfindlich.

Als Basismaterial kommen Edelmetalle beziehungsweise Edelmetalllegierung auf Silber-, Kupfer- und Goldbasis in Form massiver Körper, Drähte, Metallwollen, verwobener oder gestrickter Drähte beziehungsweise Edelmetalldraht/Kunststoff- und/oder Edelmetalldraht/Kohlefaserfaden-Mischgewebe oder mit diesen Edelmetallen beschichtete Träger, Edelme-

tallpulver, Edelmetallpulver umfassende Formkörper sowie Edelmetallpulver umfassende Beschichtungen in Frage.

Als besonders geeignet hat sich die Verwendung von Silber als Edelmetall erwiesen.

Weiterhin ist möglich, als Basismaterial Edelmetallpulver einzusetzen. Die Edelmetallpulver, insbesondere Silberpulver, können Korngrößen vom Nanometerbereich bis in den Korngrößenbereich von Pulverlacken aufweisen, bevorzugt sind Korngrößen im Bereich von etwa 1 bis 500 µm, besonders bevorzugt von etwa 10 bis 90 µm.

Die Oxidation der Edelmetalloberfläche erfolgt in einer sauren, vorzugsweise Wasser umfassenden Lösung. Vorzugsweise umfasst die Oxidationslösung oxidierende anorganische oder organische Säuren und/oder Mischungen oxidierender anorganischer oder organischer Säuren.

Vorzugsweise umfassen die Säuren Schwefel in der Oxidationsstufe + 6, Stickstoff in der Oxidationsstufe + 5, die Halogene Chlor, Brom und Iod in der Oxidationssture + 5 oder + 7, Bor in der Oxidationsstufe + 3 und/oder Sauerstoff in der Oxidationsstufe - 1 oder - 2.

Auch der Einsatz von wässrigen Lösungen mit wasserlöslichen stark oxidierenden Substanzen und Säuren ist möglich.

Der pH-Wert der Oxidationslösung sollte vorzugsweise kleiner 1 ein.

Die chemische Zusammensetzung der sauren Oxidationslösung und die Oxidationsbedingungen sind von der Art der eingesetzten Edelmetalle abhängig. In Abhängigkeit von dem jeweiligen Oxidationsmittel kann bereits bei Raumtemperatur die gewünschte Oxidation des Edelmetalls erzielt werden. Die Säuren beziehungsweise Oxidationsmittel werden vorzugsweise in einer Konzentration zwischen 0,1 Gew.% und einer konzentrierten Lösung, besonders bevorzugt in einer 25 bis 30 Gew.% Lö-

sung bei Edelmetalldrähten und 10 bis 18 Gew.% bei Edelmetallpulvern, eingesetzt.

Durch die Oxidation der Edelmetalloberfläche wird nicht nur die elementare Edelmetalloberfläche unter Bildung positiv geladener Edelmetallionen umgewandelt, sondern es werden auch vorhandene Passivierungsschichten und organische Verunreinigungen entfernt.

Als Gegenionen der Edelmetallionen auf der Oberfläche dienen zunächst im wesentlichen die Anionen der Säuren beziehungsweise die Oxoanionen der Oxidationsmittel. Diese Gegenionen werden dann entsprechend der Zusammensetzung des Salzbades und dem gegebenenfalls vorangehenden Spülen mit Wasser unter Bildung schwerlöslicher Edelmetallsalze oder einem Gemisch von Edelmetallsalzen unterschiedlicher Löslichkeitsprodukte durch die Anionen der Salzlösung ersetzt.

Um die Oxidation des Edelmetalls auf den Oberflächenbereich zu begrenzen, Edelmetallverluste zu vermeiden und die mechanische Stabilität zu erhalten, wird die Verweildauer im Oxidationsbad auf wenige Sekunden bis Minuten beschränkt. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, den Oxidationsprozess anschließend schlagartig durch Eintauchen oder Spülen mit neutralem, Oxidationsmittel freiem Leitungswasser bei Raumtemperatur zu unterbrechen. Durch das Spülen beziehungsweise Eintauchen in Leitungswasser wird nicht nur die Oxidation unterbrochen, sondern die durch die Oxidation gebildeten leichtlöslichen Edelmetallsalze werden auch wenigstens teilweise durch die in dem Leitungswasser enthaltenen Hydroxid- und Carbonationen in Edelmetallhydroxide, -oxide und/oder - carbonate umgewandelt. Auch werden Kosten im Zusammenhang mit der Verunreinigung der Salzlösung durch Einschleppen der Oxidationslösung vermieden.

Nach dem Spülen mit Leitungswasser oder direkt nach der Behandlung des Basismaterials in dem Oxidationsmittel wird das an der Edelmetalloberfläche oxidierte Basismaterial in eine Salzlösung getaucht. Die Salzlösung kann verschiedenartige Anionen enthalten. Vorzugsweise werden die Anionen der Salzlösung aus der Gruppe der Chloride, Bromide, Iodide, Carbonate, Hydroxide, Phosphate, Sulfate, Acetate, Borate, Tetraborate, Perborate, Chlorate, Perchlorate, Citrate, Fluoride, Iodate, Paraperiodate, Bromate, Perbromate, Permanganate, Percarbonate, Persulfate, Oxalate und/oder Tartrate ausgewählt, wobei Salzlösungen, die Chloride und/oder Bromide umfassen, besonders bevorzugt sind. Durch die Art und die Konzentrationsverhältnisse der betreffenden Anionen in der Salzlösung können die Kinetik und die thermodynamischen Eigenschaften des Entkeimungssystems an die Eigenschaften der zu entkeimenden Wässer und deren Wasserhärte angepasst werden. Zur Entkeimung von Wasser aus Osmoseanlagen hat es sich beispielsweise als vorteilhaft erwiesen, bromidhaltige Salzlösungen einzusetzen.

Ebenfalls ist möglich, solche Anione einzusetzen, die zur Bildung pharmakologisch wirksamer Silberverbindungen führen wie zum Beispiel Silbersulfadiazin.

Durch die Behandlung der oxidierten Edelmetalloberfläche mit der Salzlösung wird direkt auf der elementaren Silberdrahtoberfläche eine hochporöse, amorphe Edelmetallsalzschicht im subµ-Bereich gebildet, aus der, inhomogen verteilt, kristalline, bis auf den Silberdraht hinabreichende Bereiche herauswachsen.

Als Kationen können in der Salzlösung beispielsweise Alkali- oder Erdalkalikationen eingesetzt werden. Auf den Einsatz von Ammoniumverbindungen als Kationen und Sulfidionen als Anionen sollte sowohl in der Salzlösung, als auch in der Oxidationslösung verzichtet werden, da diese die Edelmetallionen komplexieren beziehungsweise blockieren.

Die Verweilzeit im Salzbad beträgt wenige Minuten bis einige Tage.

Um eine rasche Bildung der gewünschten schwerlöslichen Edelmetallsalze oder des Gemischs von Edelmetallsalzen mit unterschiedlichem Löslichkeitsprodukt auf der Oberfläche zu erreichen, empfiehlt es sich, die

gewünschten Anionen in der Salzlösung in hohen Konzentrationen bereitzustellen, das heißt, in Wasser leichtlösliche Salze in hoher Konzentration, gegebenenfalls gar in gesättigter Lösung, einzusetzen. Auf jeden Fall sollte die Gesamtsalzkonzentration wenigstens 0,1 Gew.% betragen. Nach Entnahme des Systems aus dem Salzbad ist es zur Entkeimung einsatzbereit.

Vorzugsweise sollte die Behandlung in der sauren Lösung das Abschrecken mit Leitungswasser und/oder die Behandlung in der Salzlösung bei einer Temperatur zwischen 10° und 130° C, vorzugsweise bei weniger als 80° C und besonders bevorzugt bei 20° C \pm 5° C, erfolgen.

Durch die erfindungsgemäße Behandlung der Edelmetalle beziehungsweise Edelmetallionen-Oberfläche stellt sich in dem zu entkeimenden Wasser über die Wechselwirkung der Edelmetallsalze auf der Oberfläche und den im Wasser befindlichen Gegenionen selbstständig die jeweilige Gleichgewichtskonzentration ein. Das Entkeimungssystem ist somit selbstregulierend.

Über die chemische Zusammensetzung der Oberfläche, also über den jeweiligen Anteil der unterschiedlich schwer löslichen Edelmetallverbindungen auf der Oberfläche, lässt sich darüber hinaus die maximal abgegebene Edelmetallmenge so einjustieren, dass die gültigen Grenzwerte sicher eingehalten werden. Das Entkeimungssystem lässt sich somit an unterschiedliche Wasserqualitäten und Grenzwerte adaptieren.

Das Trägermaterial übernimmt nicht nur mechanische Aufgaben. Es ist vielmehr auch Wirkstoff-Depot. Aufgrund der hohen Edelmetallmenge im Bulk lassen sich so problemlos Standzeiten von mehreren Jahren bei gleichbleibender Wirkung erzielen, so dass eine Langzeitdepotwirkung erreicht wird.

Dadurch, dass das erfindungsgemäße System das Redoxpaar Edelmetall/Edelmetallion, insbesondere Ag/Ag⁺ mit dem Edelmetall, insbesondere Silber, im Überschuss bereitstellt, ist das System weitgehend un-

empfindlich gegen oxidierende oder reduzierende Substanzen und gegen Belichtung.

Im allgemeinen liegt die Temperatur der sauren Lösung, der Salzlösung und des Leitungswassers bei der Behandlung zwischen 10° C und 130° C, vorzugsweise bei höchstens 80° C und besonders bevorzugt bei 20° C \pm 5° C.

In einer ersten bevorzugten Ausführungsform wird als Basismaterial ein Gestrick, Gewirk oder Gewebe aus Edelmetallfäden mit Kohlenstofffäden oder Kunststofffäden eingesetzt. Das Edelmetall-Kunststoff-Gewebe, -Gestrick oder -Gewirk wird nach dem Strick- oder Webvorgang thermisch in Kohlenstoff umgewandelt. Diese Edelmetall/Kohlenstoff-Basismaterialen wirken nicht nur antimikrobiell, sondern auch adsorptiv. Somit ist es möglich, gleichzeitig auch Giftstoffe zu adsorbieren beziehungsweise durch die Verwendung anders gearteter Funktionsfäden noch weitere Eigenschaften, etwa sensorische Eigenschaften, in das Entkeimungssystem einzubauen. Beispielsweise könnte es sich bei solchen Funktionsfäden um speziell beschichtete Kunststofffäden handeln, die auf biologische oder chemische Kenngrößen reagieren, wie etwa Immunoassays.

Die erfindungsgemäßen Gestricke, Gewirke oder Gewebe können nicht nur zur Entkeimung von Trink- und Brauchwasser, sondern beispielsweise auch in Funktionstextilien, Verbandmaterialien, Filtergeweben, als Keimbarriere, in der Haushaltshygiene oder in Ionengeneratoren, in Kühlschmiermitteln oder der Umwelttechnik eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäß behandelten Silberdrähte beziehungsweise –fäden können in einer weiteren Ausführungsform auch in Form eines Geflechtes eingesetzt werden, beispielsweise in Perlatoren, zum Schutz von Oberflächen, für Keimbarrieren oder in Ionengeneratoren.

Eine ungeheure Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten ergeben sich aus dem Einsatz der erfindungsgemäß behandelten Edelmetallpulver, insbesondere der behandelten Silberpulver.

Diese Pulver können beispielsweise in aus der Kunststofftechnik der, Oberflächentechnik oder der Pulvertechnologie bekannten Verfahren verarbeitet werden:

So ist es beispielsweise möglich, die erfindungsgemäß behandelten Edelmetallpulver in eine Kunststoffmatrix einzubetten (Blends, Co-Extrusion, Co-Laminierung). Auch können die erfindungsgemäßen Pulver zur Beschichtung von Oberflächen eingesetzt werden, beispielsweise um das Material zu schützen, zu entkeimen oder von Keimen freizuhalten. Die Beschichtung kann beispielsweise durch Tauchen, Sprühen oder Pulverlackierung erfolgen.

Die erfindungsgemäß behandelten Pulver können als solche oder als Gemisch mit metallischen Pulvern oder nichtmetallischen Pulvern geformt werden, um einen porösen antimikrobiellen Formkörper bereitzustellen. Als nichtmetallische Pulver können beispielsweise Aktivkohle, Zeolithe, Silicagel etc. eingesetzt werden. Die Formgebung kann mit bekannten Pressverfahren wie CIP oder HIP oder Schlickerguss etc. erfolgen.

Die erfindungsgemäßen Pulverbeschichtungen können beispielsweise auf Arbeitsflächen, Schneidbrettern, Campinggeschirr, Haushaltsgeräten etc. eingesetzt werden. Auch Zu- und Abluftrohre in Klima- und Lüftungsanlagen, die vorzugsweise pulverbeschichtet sind, können durch die erfindungsgemäße Oberflächenbeschichtung frei von Keimen gehalten werden. Keimbildung resultiert in diesen Systemen im Allgemeinen infolge der Kondenswasserbildung.

Weitere Einsatzmöglichkeiten sind Folien, zum Beispiel Lebensmittelfolien beziehungsweise -verpackungen, die mit einer Schicht des erfin-

dungsgemäß behandelten Pulvers überzogen werden, beispielsweise durch Co-Extrusion oder Laminieren.

Auch lassen sich Drähte, Garne oder Fäden, aber auch Schäume mit dem erfindungsgemäß behandelten Pulver beispielsweise durch Co-Extrusion oder Tauchen beschichten oder imprägnieren. Die beschichteten Fäden ergeben gegenüber dem erfindungsgemäßen Gewebe gemäß der ersten bevorzugten Ausführungsform einen besseren Tragekomfort beziehungsweise eine bessere Dosierung der benötigten Silbermenge, insbesondere für Kurzzeitanwendungen.

Prinzipiell ist es möglich, alle denkbaren Geometrien und Materialien mit dem erfindungsgemäß behandelten Edelmetallpulver, insbesondere durch Tauchen, zu beschichten. So können Verbände, Windeln, Monatsbinden mit einer die erfindungsgemäß behandelten Edelmetallpulver umfassenden Suspension getränkt oder imprägniert werden. Auch können erfindungsgemäß behandelte Edelmetallpulver umfassende Sinterkörper bereitgestellt werden.

Für offene, nässende oder Brandwunden können zum Beispiel dampfdurchlässige Folien aus Fluorkohlenwasserstoffen oder anderen Materialien, die nicht mit der Wunde verkleben, mit dem erfindungsgemäß behandelten Edelmetallpulvern antiseptisch überzogen werden.

Die porösen Formkörper aus dem erfindungsgemäß behandelten Pulver oder die Pulver mit Zusätzen von Metall – oder Nichtmetallpulvern können in Perlatoren oder als Metallfilter eingesetzt werden. Auch ist eine Anwendung in Antifouling-Lacken, Holzschutz- und Antischimmelfarben möglich.

Aus dem weiteren Einsatzgebiet der Medizintechnologie seien nur beispielhaft die Oberflächenbeschichtungen medizinischer Geräte wie Katheder, Infusionsnadeln, mit Blut in Kontakt kommende Flächen (Blutwäsche) genannt, die mit dem erfindungsgemäß behandelten Basismate-

rial in Form von Pulvern oder Drähten antimikrobiell ausgerüstet werden können.

Mit dem erfindungsgemäßen Entkeimungssystem ist es möglich, Trinkund Brauchwasser sowie andere wasserbasierende Systeme mit geringem Aufwand zuverlässig zu entkeimen beziehungsweise nachhaltig vor Rückverkeimung zu schützen. Durch die erfindungsgemäße Oberflächenbeschaffenheit wird erreicht, dass nur minimale Edelmetall-, insbesondere Silberionenkonzentrationen, benötigt werden. So werden die geltenden Richtwerte sicher eingehalten. Die Einstellung dieser geringen, aber zur zuverlässigen Wirkung ausreichenden Konzentrationen erfolgt automatisch über chemische Gleichgewichtseinstellungen. Die Absolutmenge an eingesetztem Material bestimmt die Standzeit, die deutlich über einem bis mehrere Jahre liegt. Durch die Selbstregulierung und erneuerung kann auf den Einsatz einer Mess-, Steuer- und Regeltechnik verzichtet werden.

Das erfindungsgemäße Entkeimungssystem kann an jeder beliebigen Stelle in den Wasserkreislauf eingebracht werden. Verschiedene typische Anwendungen des erfindungsgemäßen Entkeimungssystems sind in den nachfolgenden Figuren 1 bis 3 dargestellt. Es zeigen:

- Figur 1 eine schematische Darstellung von Hausanlagen und Wasserfiltern mit dem erfindungsgemäßen Entkeimungssystem,
- Figur 2 Anwendungsbeispiele in einem geschlossenen und quasigeschlossenen System und
- Figur 3 Anwendungsbeispiele für die "Dritte Welt".

Das Material selbst befindet sich entweder in separaten Kartuschen, die über übliche Verbindungstechnologien in die Leitung integriert werden oder es befindet sich direkt in den Filtern oder in den Tanks. Als Basismaterial wird, abhängig vom geplanten Einsatz, bevorzugt Silberdraht,

Silberwolle beziehungsweise ein mit Silberdraht durchwobenes Kunststoffgewebe eingesetzt.

Dieses erfindungsgemäße Entkeimungssystem kann beispielsweise in Hausanlagen zur Nachbehandlung von Stadtwasser, zur Entkeimung von Luftbefeuchtern, Warmwasser- und Tanksystemen oder geschlossenen Systemen zur dezentralen Trinkwasser-Desinfektion in der "Dritten Welt", aber auch in der Medizintechnik oder zur Konservierung von Emulsionen oder Dispersionen auf Wasserbasis oder im Bereich der Haushalts- und Lebensmittelhygiene eingesetzt werden:

a) Einsatz oberflächenbehandelter Silber-/Kunststoffgewebe bzw. Silberwollen in Hausanlagen zur Nachbehandlung von Stadtwasser

Aktivkohlefilter oder sogenannte Umkehrosmoseanlagen für den häuslichen Bereich entfernen prinzipbedingt das zum Schutz gegen Rückverkeimung eingesetzte Chlor. Das führt dazu, dass die Filter in kurzer Zeit von Mikroorganismen besiedelt werden, welche zu einer starken bakteriologischen Belastungen des Trinkwassers führen. Um dies zu verhindern, kann ein erfindungsgemäßes Entkeimungssystem, beispielsweise Silbergewebe oder –wolle oder Silber/Kunststoffgewebe um das Filtermedium (4) (Filtermembran (Umkehrosmose) beispielsweise den Filterblock (gepresste Aktivkohleblöcke)) gewickelt werden, was eine direkte Besiedlung der Filtermedien verhindert (Figur 1 a). Alternativ kann das Entkeimungssystem direkt in die Sammelleitung des Produktwassers (3) in Figur 1 b (Umkehrosmose, Aktivkohle – sowohl gepresste Blöcke, als auch Granulat) eingebracht werden. So behandeltes Wasser ist keimfrei und aufgrund der gelösten Edelmetallionen gegen Rückverkeimung geschützt.

Bei Systemen mit Zwischenspeichertank (7) ist es vorteilhaft, das Entkeimungssystem zwischen Tank (7) und Dreiwegehahn (10) zu schalten, wie in Figur 1 c dargestellt ist.

PCT/EP03/03917

Abhängig von der Ausgangsbelastung und den allgemeinen Situationen können die Möglichkeiten kombiniert werden. In der Regel genügt allerdings eine der drei Möglichkeiten, um bei Stadtwasser-Nachbehandlungsanlagen oder bei Brunnenwasser einen ausreichenden Schutz zu gewährleisten. Bei Anlagen ohne Tank kommen insbesondere die den Figuren 1 a, b gezeigten Varianten zum Einsatz, während bei Anlagen mit Tank bevorzugt die in Figur 1 c dargestellte Variante beziehungsweise deren Kombination eingesetzt wird.

b) Einsatz oberflächenbehandelter Silber-/Kunststoffgewebe beziehungsweise Silberwollen in Luftbefeuchtern, Warmwasser- und Tanksystemen oder in geschlossenen Systemen

In den in den Figuren 2 a und b dargestellten Anwendungsbeispielen wird das erfindungsgemäße Entkeimungssystem überwiegend in geschlossenen Systemen (Figur 2 a) oder in quasi-geschlossenen Systemen wie Speichertanks (Batch-Betrieb) eingesetzt, wobei es vorzugsweise direkt in den Tank eingebracht wird.

In Luftbefeuchtern, Klimaanlagen, Warmwassertanks oder Untertischboilern, Wassertanks (Camping) oder in Wasserbetten wird mit der Zeit ein starkes Anwachsen der Mikrobiologie beobachtet. Dies führt zu Gesundheitsgefährdungen (Luftbefeuchter, Wassertanks etc.) oder zu einem erhöhten Wartungsbedarf (Austausch des Wassers in Wasserbetten, weil sich aufgrund mikrobiologischer Aktivitäten Gasblasen bilden). Dies kann durch den Einsatz des erfindungsgemäßen Systems mit Silber-/Kunststoffgewebe als Basismaterial beziehungsweise durch Einsatz eines erfindungsgemäßen Systems mit Silberwolle als Basismaterial verhindert werden (Figur 2). Hierbei können die Materialien auf Silberbasis entweder direkt beziehungsweise in wasserdurchlässigen Gehäusen eingebracht werden (Figur 2 a). Bei entsprechenden Luftbefeuchterarten kann das erfindungsgemäße System auf Silber-/Kunststoffgewebebasis auch direkt auf die Filtermatten (5) in Figur 2 b gelegt werden. Zum Schutz gegen Legionella können zusätzlich behandelte Cu-Fäden eingewoben werden.

Einsatz oberflächenbehandelter Silber-/Kunststoffgewebe
 bzw. Silberwollen zur dezentralen Trinkwasserdesinfektion
 - "Dritte Welt"

Hygienisch einwandfreies Trinkwasser ist in der "Dritten Welt" nur eingeschränkt verfügbar. Angesichts fehlender Infrastrukturen muss eine einfache, dezentrale Trinkwasseraufbereitung zur Verfügung gestellt werden. Hierfür können erfindungsgemäß behandelte Silber-/Kunststoffgewebe beziehungsweise Silberwollen vorteilhaft eingesetzt werden. Im einfachsten Fall wird hierzu das erfindungsgemäß behandelte Silber-/Kunststoffgewebe beziehungsweise die Silberwolle in den entsprechend bestückten Vorratsbehälter - Wassergefäß - gegeben und die Gefäße anschließend mit dem geschöpften Brunnen- oder Flusswasser aufgefüllt (Figur 3 "einfachste Variante"). Bei entsprechenden Einwirkzeiten des Entkeimungssystems kann auch mikrobiell hoch belastetes Wasser entkeimt werden. Damit eignen sich die erfindungsgemäßen Entkeimungssysteme nicht nur für die Verhinderung einer Rückverkeimung, sondern auch zur Aufbereitung von Trinkwasser. In einfachen Fällen genügt das mehrstündige Aufbewahren von geschöpftem Oberflächenoder Brunnenwasser in Flaschen, Kanistern oder anderen Gefäßen.

Wird Regenwasser in Zisternen gesammelt, dann kann man eine entsprechend behandelte Menge Silber-/Kunststoffgewebe beziehungsweise Silberwolle in die Zisterne beziehungsweise in den Auslauf (sofern vorhanden) einbringen (Figur 3).

Die Trinkwasserdesinfektion mit den erfindungsgemäß behandelten Silber-/Kunststoffgeweben beziehungsweise Silberwollen kann mit anderen Technologien kombiniert werden. So stellt diese Technik zusammen mit einer Wasserpumpe und einem einfachen Filtersystem, wie zum Beispiel einer Kombination aus Sand- und Aktivkohlefilter, eine vollständige, einfach zu handhabende Wasseraufbereitungsanlage dar (Figur 3 "einfaches Kombiverfahren"). Abhängig von den technischen Gegebenheiten sind weitere Kombinationen realisierbar.

d) Einsatz oberflächenbehandelter Silber-/Kunststoffgewebe in der Medizintechnik

Silber kann aufgrund seiner antibakteriellen Wirkung auch in vielen Bereichen der Medizin eingesetzt werden. Die erfindungsgemäßen Systeme mit Silber-/Kunststoffgeweben als Basismaterial, die durch Verwendung entsprechender Fäden auch elastische Eigenschaften aufweisen können, lassen sich auch in folgenden Bereichen vorteilhaft einsetzen:

- In Analogie zu Gewebeschläuchen kann das antimikrobiell wirkende Silber-/Kunststoffgewebe in Dialyseschläuche, Katheter, Kunststoffkanülen, Infusionsschläuche, Spritzenports, mikrochirurgische Instrumente, Sonden etc. als Keimschutz eingezogen werden.
- 2. Antiseptischer Überzug an Türen, Telefonen, Ventilen (Tropfenregulierung Infusion) etc..
- 3. Handschuhgewebe beziehungsweise Mundschutzeinlagen zur Verhinderung einer Keimverschleppung durch Personal bzw. als Ansteckungsschutz für das Personal.
- 4. Wundverbände, Kompressen, Pflaster etc. Bei Bedarf in Kombination mit Aktivkohle (zum Beispiel riechende, offene Wunden beziehungsweise Aktivkohle als Speicher zur langsamen Abgabe von zuvor an der Aktivkohle absorbierten Medikamenten), Einsatz von Silber-Kohlenstofffäden-Gewebe.
- 5. Als sterile, für den Dauereinsatz geeignete anzeigende Sonde in Kombination mit Sensorfäden (zum Beispiel Prinzip Immunoassay).

20

e) Einsatz oberflächenbehandelter Silber-/Kunststoffgewebe zur Konservierung wasserbasierender Emulsionen und Dispersionen

Wasserbasierende Kühlschmierstoffe oder lösungsmittelfreie Farben auf Wasserbasis werden durch Mikroorganismen rasch zersetzt. Deshalb müssen diesen Konservierungsstoffe zugegeben werden. Diese bioziden Stoffe können im direkten Hautkontakt - als Aerosol oder gasförmig - Allergien oder andere Gesundheitsbeschwerden auslösen. Außerdem ist im Falle der Kühlschmierstoffe eine laufende Kontrolle und Nachdosierung erforderlich, beim regelmäßigen Austausch dieser Kühlschmierstoffe fallen kostenintensive Abwässer an.

Durch den Einsatz obiger Silber-/Kunststoffgewebe ist es möglich, wasserbasierende Emulsionen beziehungsweise Dispersionen lange Zeit keimfrei zu halten. So genügt bei den permanent umgewälzten Kühlschmierstoffen das Einbringen eines mit diesem Gewebe beschickten Filters in den Kreislauf. Bei in Behälter abgefüllten Dispersionen – zum Beispiel Wandfarben – ist destilliertes Wasser einzusetzen, welches zuvor mit diesen Silber-/Kunststoffgeweben behandelt wurde. Ergänzend kann ein dünnes, wiederverwendbares Vlies dieses Gewebes auf die Oberfläche der Dispersion gelegt werden. Dies dient als zusätzliche Keimsperre gegen das Eindringen von Bakterien über die Deckelöffnung.

f) Einsatz oberflächenbehandelter Silber-/Kunststoffgewebe beziehungsweise Silberwollen im Haushalts- und Lebensmittelbereich

Bei der Verarbeitung von und beim Umgang mit Lebensmitteln, in Küchen sowie im Haushalt können erfindungsgemäß hergestellte Silber-/Kunststoffgewebe zur Einhaltung der erforderlichen Hygiene beitragen. Sie können großflächig Arbeitsflächen und Böden schützen und in den Boden von Auftaugefäßen eingebracht die beim Auftauen von Geflügel bestehende Salmonellengefahr mindern. In Handschuhe eingebracht

verhindern sie die Übertragung beziehungsweise Verschleppung von Keimen.

Sie können weiterhin als dauerhygienisches Filter- und Siebmaterial dienen, in Bürsten (auch Zahnbürsten), Schwämmen, Putzlappen etc. die Besiedlung mit schädlichen Mikroorganismen verhindern beziehungsweise reduzieren und als Einlagen in Schuhen oder im Unterachsel- beziehungsweise Schambereich die mikrobiell bedingte Geruchsbildung bekämpfen.

Weiterhin lassen sich durch oberflächlich aufgebrachte Gewebe zum Beispiel Wände (direkt unter Tapete) und Blumentöpfe (direkt auf Erde) sowie sonstige, vor feuchtebedingtem Pilzbefall zu schützende Güter beziehungsweise Lebensmittel durch einfaches Abdecken schützen.

g) Einsatz oberflächenbehandelter Silberpulver

Wie bereits dargelegt, können oberflächenbehandelte Edelmetall-, insbesondere Silberpulver zur Beschichtung einer Vielzahl von Oberflächen eingesetzt werden. Auch können die erfindungsgemäß behandelten Pulver in Kunststoffmatrizen eingebettet oder den bekannten Verfahren der Pulvertechnologie verarbeitet werden, um antimikrobiell wirkende Gegenstände bereitzustellen.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen beschrieben.

1. Ausführungsbeispiel: Herstellung eines Entkeimungssystems aus Silberdraht

Ein Silberdraht mit einem Durchmesser von 0,05 bis 0,5 mm wird zunächst platt gewalzt, um die Oberfläche zu vergrößern. Anschließend wird er etwa drei bis fünf Sekunden in einer sauren wässrigen Lösung, die als Säure eine Verbindung mit Stickstoff in der Oxidationsstufe + 5 und/oder Schwefel in der Oxidationsstufe + 6 und/oder Sauerstoff in der Oxidationsstufe – 1 umfasst, behandelt, mit Leitungswasser abgespült und in einer Cl⁻ und/oder Br⁻ umfassenden Lösung über Nacht gelagert.

Die Herstellung des Entkeimungssystems kann auch in einem kontinuierlichen Verfahren erfolgen. Hierbei wird Silberdraht, gegebenenfalls platt
gewalzt, der sich auf einer Spule befindet, kontinuierlich abgewickelt und
durch die saure wässrige Lösung, vorzugsweise eine konzentrierte Lösung einer Oxosäure der Elemente der V – VII Hauptgruppe der zweiten
und dritten Periode in deren höchsten Oxidationsstufe, circa drei bis fünf
Sekunden hindurchgeführt.

In einem weiteren Bad mit Leitungswasser wird der oxidierte Silberdraht "abgeschreckt" und anschließend in eine Salzlösung überführt.

2. Ausführungsbeispiel: Herstellung eines Entkeimungssystems aus einem Silber/Polypropylengewebe

Ein Gewebe aus Polypropylenfäden mit Silberfäden wird circa 3 bis 5 Sekunden in der sauren Lösung und anschließend in Leitungswasser und der Salzlösung gemäß Ausführungsbeispiel 1 behandelt, wodurch die Oberfläche der Silberfäden im wesentlichen oxidiert wird. Ein Teil der Ag⁺-Ionen werden in das Polypropylen infiltriert, so dass in diesem System zusätzlich zu den Ag⁺-Ionen auf der Silberoberfläche auch leicht verfügbare Ag⁺ in dem PP-Gewebe zur Verfügung stehen und die wirksam entkeimende Oberfläche im Vergleich zu reinem Silberdraht vergrößert ist.

3. Ausführungsbeispiel: Herstellung eines Entkeimungssystems mit Kohlefaser/Silbergewebe

WO 03/089377

Ein Kunststofffaden-/Silberdraht-Mischgewebe wird thermisch in ein Kohlefaser/Silberdraht-Mischgewebe umgesetzt. Anschließend wird gemäß dem Ausführungsbeispiel 1 verfahren.

4. Ausführungsbeispiel: Herstellung eines Entkeimungssystems aus behandeltem Silberpulver

Anstelle des Silberdrahts gemäß Ausführungsbeispiel 1 wird kommerzielles Ag-Pulver eingesetzt, das zunächst deglomeriert und dann im Bereich von Sekunden bis Minuten in die saure wässrige Lösung gegeben wird. Anschließend wird abgetrennt, gewaschen und das gewaschene Pulver über Nacht in der Cl und/oder Br umfassenden Lösung gelagert.

5. REM-Aufnahme der Oberfläche eines Entkeimungssystems

Um die Silberoberfläche mittels REM-Aufnahmen zu untersuchen, wurde aus einem gemäß Ausführungsbeispiel 2 hergestellten Entkeimungssystem (Polypropylen/Silberfaden; Salzbad: Kochsalzlösung) Polypropylen entfernt und der verbleibende Silberfaden mit der oxidierten Oberfläche untersucht. Die REM-Aufnahme ist in <u>Figur 4</u> dargestellt. Der Balken im unteren Bereich der REM-Aufnahme entspricht 20 µm.

Die Aufnahme zeigt eine dünne, amorphe und poröse Oberflächenschicht, deren Dicke voraussichtlich im Submikrometer-Bereich liegen dürfte. Bei den dunklen Bereichen unter der amorphen Oberflächen-Schicht dürfte es sich um den blanken Silberdraht handeln. Die REM-Aufnahme zeigt weiterhin kristalline Silber-Verbindungen (zum Beispiel AgCl, Ag₂CO₃ etc.) auf der Oberfläche.

Das erfindungsgemäße Entkeimungssystem zeichnet sich somit durch eine heterogene, extrem große Oberfläche aus, und es sind Bereiche unterschiedlicher Aktivität vorhanden (amorphe und kristalline Bereiche). Die Redox-Aktivitäten der im direkten Kontakt zur blanken Silberoberfläche stehenden amorphen beziehungsweise kristallinen Oberflächenregionen sind ebenfalls unterschiedlich. Hierdurch lässt sich insgesamt die Einstellung des Gleichgewichts (Kinetik) als auch die Gleichgewichtskonzentration selbst (Thermodynamik) steuern.

6. Praxistests

I. Aktivkohlefilter

<u>Untersuchungsobjekt</u>: Ein gemäß Ausführungsbeispiel 3 auf der Basis von Kohlefaser/Silbergewebe hergestelltes Entkeimungssystem befand sich im Produktwasser-Sammelkanal (Fig. 1b). Nach vierwöchiger Standzeit wurde eine Probe des in der Entnahmeleitung befindlichen Stagnationswasser sowie, nach Vorlauf, gefiltertes Wasser untersucht. Die Prüfergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle dargestellt:

Parameter	Stagnationswasser	Gefiltertes Wasser	Speisewasser .
Kolonienzahl	165/62	0/0	0/0
Silbergehalt	0,007 mg/l	0,005 mg/l	< 0,001 mg/l

Die Richtwerte für das gefilterte Wasser werden eingehalten. (Wäre der Filter nicht geschützt gewesen, dann wäre er durch Mikroorganismen besiedelt und somit auch das Wasser nach Vorlauf belastet).

Durch den Verkeimungsschutz wurde verhindert, dass, wie sonst üblich, Keime über die Entnahmeleitung eindringen und den Filter besiedeln konnten.

II. Umkehrosmoseanlagen

<u>Untersuchungsobjekt</u>: Haus-Osmoseanlage mit Tank, im Betrieb verkeimt. Das produzierte Osmosewasser war für den menschlichen Verzehr ungeeignet. Nach Einbringen des Verkeimungsschutzes (vgl. Figur 1 c, Ausführungsbeispiel 1) entsprach der bakteriologische Befund den Anforderungen der Trinkwasserverordnung.

Parameter	Ohne erfindungsgemäßes Ent- keimungssystem	Mit erfindungsgemäßem Ent- keimungssystem
Kolonienzahl (20°C)	> 2000	10
Kolonienzahl (36°C)	> 500	20
Coliforme Keime	positiv	Negativ .
Escherichia Coli	positiv	Negativ
Ergebnis	Alle Grenzwerte überschritten	Alle Grenzwerte eingehalten

Bei Osmosewasser liegen die Silberkonzentration systembedingt höher als bei nur über Aktivkohle gefiltertem Stadtwasser. Die Werte liegen zum Teil über dem allgemeinen Grenzwert von 0,01 mg/l, aber noch unterhalb des Grenzwertes von 0,08 mg/l für mit Silber behandeltem Trinkwasser. Die Silberkonzentration lässt sich auf Wunsch durch Zwischenschaltung eines »Modulators« beziehungsweise durch Variation der Zusammensetzung des Salzbades auf die Werte, wie sie in Beispiel I angeführt wurden, senken.

Es wurden vom Test-Anwender mehrere Osmoseanlagen bestückt, welche laufend zum Beispiel durch Gesundheitsämter kontrolliert wurden. Bis zum Ende des Prüfzeitraumes, also nach über vier Jahren Einsatz, wurde bei keiner der überwachten Anlagen ein Nachlassen der Wirkung beobachtet. In dieser Zeit fanden keinerlei Wartungsarbeiten oder gar ein Materialaustausch statt.

Somit zeigen die Praxistests, dass mit dem erfindungsgemäßen Entkeimungssystem ein zuverlässiger Langzeitschutz gegen Verkeimung in Trinkwasseranlagen etc. aufgebaut werden kann. Gleichzeitig beweisen die Ergebnisse, dass mit diesen Materialien nicht nur ein Rückverkeimungsschutz aufgebaut werden kann, sondern auch bakteriologisch hochbelastetes Wasser problemlos zu entkeimen ist und die Anforderungen der Trinkwasserverordnung, auch im Hinblick auf eine Belastung des Trinkwassers mit Silberionen, erfüllt werden. Somit kann das erfindungsgemäße Entkeimungssystem auch zur Trinkwasseraufbereitung bakteriologisch belasteter Oberflächenwässer, Brunnen etc. eingesetzt werden.

27

Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung eines Entkeimungssystems, insbesondere zur Entkeimung von Trink- und Brauchwasser, dadurch gekennzeichnet, dass die Edelmetalloberfläche eines Edelmetall umfassenden Basismaterials zunächst in einer sauren Lösung oxidiert und anschießend in einer wässrigen Salzlösung behandelt wird.
- 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Edelmetall Kupfer, Silber oder Gold ist.
- Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Basismaterial ein massiver Körper aus Edelmetall oder eine Edelmetall umfassenden Legierung, ein Edelmetall-Draht, Edelmetallwolle, Edelmetall-Gestrick oder -Gewebe,

ein mit Edelmetall beschichteter Träger oder ein Mischgewebe oder -gestrick aus Edelmetall, insbesondere mit Kunststoff und/oder Kohlefaserfaden oder ein Edelmetallpulver, ein Edelmetallpulver umfassender Formkörper oder eine Edelmetallpulver umfassende Beschichtung ist.

- 4. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die saure Lösung einen pH-Wert kleiner 1 aufweist und/oder Wasser umfasst und/oder die saure Lösung oxidierende anorganische oder organische Säuren und/oder Mischungen nichtoxidierender Säuren mit wasserlöslichen Oxidationsmitteln umfasst.
 - 5. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die saure Lösung Säuren umfasst, die Stickstoff in der Oxidationsstufe + 5, Schwefel in der Oxidationsstufe +VI, die Halogenide Chlor, Brom und Iod in der Oxidationsstufe + 5 oder + 7, Bor in der Oxidationsstufe + 3, Mangan in der Oxidationsstufe + 7 und/oder Sauerstoff in den Oxidationsstufe - 1 oder -2 umfassen.
 - Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüchen, dadurch gekennzeichnet, dass die Salzlösung Hydroxid, Carbonat, Chlorid, Bromid, Permanganat, Chlorat, Perchlorat, Percarbonat, Persulfat, Iodat, Periodat, Perborat, Oxalat, Bromat und/oder Perbromat-Ionen und/oder Anionen pharmakologisch wirksamer Edelmetallverbindungen umfasst.
 - Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Salzlösung schwach sauer (pH-Wert > 4) bis alkalisch (pH-Wert circa 11), besonders bevorzugt neutral oder alkalisch, ist und/oder die wässrige Salzlösung und/oder die saure Lösung 0,1 Gew.% bis gesättigt beziehungsweise konzentriert sind und/oder die wässrige Lösung frei von Ammoniumverbindungen oder Sulfid-Ionen ist.

- 8. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Basismaterial nach der Oxidation und vor der Behandlung in der Salzlösung mit Wasser, insbesondere Leitungswasser, abgeschreckt wird.
- 9. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Oxidation der Edelmetalloberfläche in der sauren Lösung und/oder das Abschrecken mit Wasser und/oder die Behandlung in der Salzlösung in einem Temperaturbereich zwischen 10° und 130° C, vorzugsweise bei weniger als 80° C und besonders bevorzugt bei 20° C ± 5° C erfolgt.
- 10. System zur Entkeimung von Trink- und Brauchwasser, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Basismaterial gemäß Anspruch 3 umfasst, die Oberfläche des Edelmetalls wenigstens teilweise oxidiert ist und das oxidierte Edelmetall an der Oberfläche als schwerlösliches Edelmetallsalz oder als Gemisch von Edelmetallsalzen unterschiedlicher Löslichkeit vorliegt und bei der Entkeimung von der Oberfläche abgegebene Edelmetall-Ionen aus dem Edelmetall des Basismaterials nachgeliefert werden, wobei das Edelmetall vorzugsweise Silber ist.
- 11. System nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die schwerlöslichen Edelmetallsalze oder das Gemisch von Edelmetallsalzen Edelmetalloxide, -hydroxide, -carbonate, -chloride, -bromide, permanganate, -chlorate, -perchlorate, percarbonate, persulfate, -iodate, -perjodate, -perborate, -oxalate, -bromate, -perbromate und/oder pharmakologisch wirksame Edelmetallverbindungen umfasst.
- 12. System nach einem der Ansprüche 10 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche des Edelmetalls kristalline und amorphe Edelmetallsalze umfasst.

- 13. System nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die kristallinen und amorphen Edelmetallsalze im direkten Kontakt zueinander und im direkten Kontakt zur blanken Silberoberfläche stehen, so dass sich insgesamt folgende Regionen unterschiedlicher Redoxaktivität und Löslichkeit ausbilden: i) über Poren der amorphen Schicht zugängliche reine Silberoberfläche, ii) amorphe Edelmetallsalzschicht, iii) kristalline Edelmetallsalzschicht, iv) Kontaktzone Silber amorphe Edelmetallsalzschicht, v) Kontaktzone Silber kristalline Edelmetallsalzschicht, vii) Kontaktzone amorphe Edelmetallsalzschicht, viii) Kontaktzone Silber amorphe Edelmetallsalzschicht kristalline Edelmetallsalzschicht kristalline Edelmetallsalzschicht.
- 14. System nach einem der Ansprüche 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich Funktionsfäden wie Aktivkohle oder Sensorfäden umfasst.
- 15. System nach einem der Ansprüche 10 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Basismaterial ein Edelmetallpulver ist und das behandelte Edelmetallpulver zur Beschichtung von Oberflächen, als solches oder im Gemisch mit metallischen und/oder nichtmetallischen Pulvern in antimikrobiellen Formkörpern gepresst oder in bekannten Verfahren der Pulvertechnologie eingesetzt wird.
- 16. Verwendung eines Systems zur Entkeimung gemäß einem der Ansprüche 10 bis 15 in der Medizintechnik, zur Konservierung wasserbasierender Emulsionen, Suspensionen und Dispersionen oder für den Bereich der persönlichen, Haushalts- und Lebensmittelhygiene, in der Umwelttechnik und/oder als Materialschutz.

Fig. 1

Einsatz-Beispiele

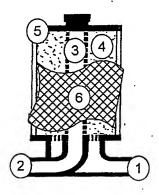


Fig. 1a

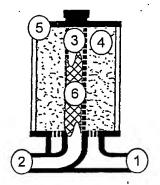


Fig. 1b

- 1 Zulauf: Stadt-, Brunnen- o. Oberflächenwasser
- (3) Sammelkanal gereinigtes Wasser
- 5 Filtergehäuse
- 7 Speichertank
- 9 Filterkartusche

- (2) Ablauf: gereinigtes Wasser
 - 4) Filtermedium
- 6 Silbergewebe oder -wolle
- 8 Entnahmestelle
- 10) Dreiwegehahn

(M) Modifier, wenn Filtermedium = Umkehrosmosemembran - optional

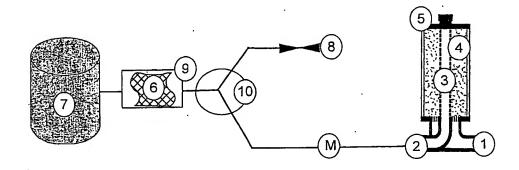
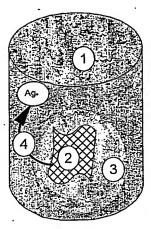


Fig. 1c

Fig. 2

Einsatz-Beispiele



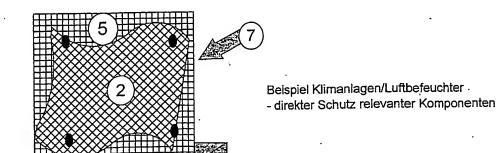
Verkeimungsschutz durch Silberung des Wassers in

- Tanks.
- Offenen Systemen wie Luftbefeuchtern, Zimmerbrunnen, ...
- Umwälzanlagen (auch Aquarium).
- Filtersystemen.
- Warmwasserbereitern.
- Wasserbetten.
- Allgemein: Geschlossene Systemen.
- 1) Tanksystem, Warmwasserbereiter, Reservoir, ...
- 2 Silbergewebe oder -wolle
- 3) Wasserdurchlässiger Behälter/Beutel
- 4) Freigesetzte Silberionen

5) Filtermatte

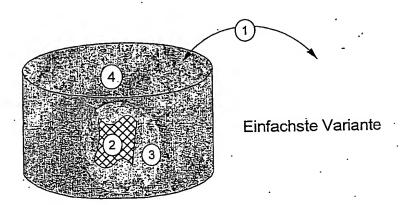
(6) Wasserreservoir

7) Blasrichtung Lüfter



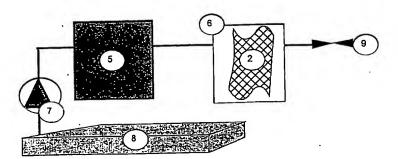
WO 03/089377 PCT/EP03/03917 3/4.

Fig. 3 Einsatz-Beispiele "Dritte Welt"



- Schöpfwasser
- Wasserdurchlässiger Behälter/Beutel
- Partikel- und Schadstoffentfernung
- Pumpe mit Grobfilter
- Wasserhahn

- Silbergewebe oder -wolle
- Tank, Faß, Krug, Zisteme, ...
- Filterkartusche
- Wasserquelle: Brunnen, Fluss, Zysterne, Reservoir für Schöpfwasser, See, ...



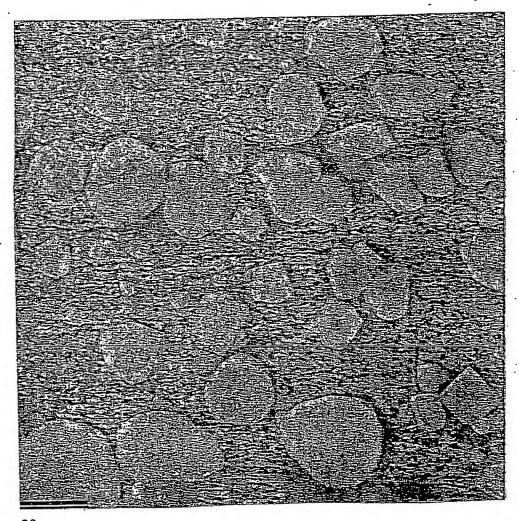
Einfaches Kombi-Verfahren zur Trinkwassergewinnung aus Oberflächengewässern, Brunnen etc..

WO 03/089377 PCT/EP03/03917

4/4

Fig. 4

REM-Aufnahme



20 µm

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int anal Application No PCT/EP 03/03917

		PCT/EP 0	3/03917
A. CLASS IPC 7	FICATION OF SUBJECT MATTER C02F1/50		
According t	o International Patent Classification (IPC) or to both national classifica	ation and IPC	
B. FIELDS	SEARCHED		
Minimum di IPC 7	ocumentation searched (classification system followed by classification CO2F A61L	on symbols)	
Documenta	tion searched other than minimum documentation to the extent that s	such documents are included in the fields	searched .
	lata base consulted during the international search (name of data base ternal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX	se and, where practical, search terms use	ed)
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the rel	evant passages	Relevant to claim No
X	DE 100 29 082 A (STADELMANN HEINZ 3 January 2002 (2002-01-03) cited in the application page 2, line 48 - line 54; figure		1-3,10, 16
A	WO 00 56371 A (COOLING MARTYN ;JC ALFRED (GB); KNITMESH LTD (GB)) 28 September 2000 (2000-09-28) the whole document	DNES	1-16
Α	AU 504 777 B (THOMAS N F) 25 October 1979 (1979-10-25) the whole document		1-16
A	EP 0 911 297 A (KING JOSEPH A) 28 April 1999 (1999-04-28) the whole document		1-16
	- 	-/	
χ Furt	her documents are listed in the continuation of box C.	χ Patent family members are liste	d in annex.
"A" docume consider filing of "L" docume which	ent defining the general state of the art which is not lered to be of particular relevance document but published on or after the international	"T" later document published after the in or priority date and not in conflict will cited to understand the principle or t invention "X" document of particular relevance; the carnot be considered novel or cann involve an inventive step when the cannot be considered to involve an involv	th the application but theory underlying the claimed invention of be considered to locument is taken alone claimed invention
O docum other *P* docum	ent referring to an oral disclosure, use, exhibition or means ent published prior to the international filing date but	document is combined with one or n ments, such combination being obvi in the art.	nore other such docu- ous to a person skilled
	nan the priority date ctairned actual completion of the international search	*& document member of the same pater Date of mailing of the international s	
9	July 2003	15/07/2003	
Name and	mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Flijswijk	Authorized officer	
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Liebig, T	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int: nal Application No PCT/EP 03/03917

C.(Continu	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	101/11 03/0031/		
Category *	Citation of document, with Indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
A	US 4 915 955 A (GOEMOERI JANOS) 10 April 1990 (1990-04-10) the whole document	1-16		
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 07, 31 July 1996 (1996-07-31) & JP 08 071339 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP), 19 March 1996 (1996-03-19) abstract	1-16		
	·			
	·			
	·			
		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		

IN RNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Intr nai Application No PCT/EP 03/03917

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
DE 10029082	A	03-01-2002	DE	10029082	A1	03-01-2002
WO 0056371	A	28-09-2000	AU	3308700	A	09-10-2000
#0 0030071	••		WO	0056371		28-09-2000
AU 504777	В	25-10-1979	AU	504777		25-10-1979
			AU	2157677	Α	03-08-1978
EP 0911297	Α	28-04-1999	US	6217892		17-04-2001
			CA	2250379		24-04-1999
			DE	69810735		20-02-2003
			EP	0911297		28-04-1999
			US	2002081325		27-06-2002
			US	6190547		20-02-2001
			US	6383507	B1	07-05-2002
US 4915955	А	10-04-1990	CH	673225		28-02-1990
			ΑT	389802		12-02-1990
			AT	176487		15-07-1989
			AU	590379		02-11-1989
			ΑÜ	6785487		29-10-1987
			ΒE	1000083		02-02-1988
			BR	8701885		02-02-1988
			CA	1288334		03-09-1991
			CZ	8702804		12-02-1997
			CZ	9602925		15-04-1998
			DE	3620609		05-11-1987
			DE	3645266		04-05-1995
			DK	204587		23-10-1987
			ES	2004931		16-02-1989
			FR	2597347		23-10-1987
			GB	2189394		28-10-1987
			GR	870601		17-08-1987
			HU	45383		28-07-1988
			IN	168298		09-03-1991
			ΙT	1216911		14-03-1990
			JP	2089259		02-09-1996
			JP	8002769		17-01-1996
			JP	62255401		07-11-1987
			JP	2604569		30-04-1997
			JP	8225418		03-09-1996
			MX	169758	В	23-07-1993
			NL	8700749	A ,B,	16-11-1987
			NZ	220008	Α	27-03-1990
			PH	22798	Α	12-12 - 1988
			SE	468968		26-04-1993
			SE	8701500		23-10-1987
			SK	280487	A3	08-07-1998
JP 08071339	A	19-03-1996	NONE			

INTERNATIONATER RECHERCHENBERICHT

nales Aktenzeichen

PCT/EP 03/03917 A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C02F1/50 Nach der Internationalen Patentiklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 CO2F A61L Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Betr. Anspruch Nr. Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile X DE 100 29 082 A (STADELMANN HEINZ W) 1-3,10,3. Januar 2002 (2002-01-03) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 48 - Zeile 54; Abbildungen A WO OO 56371 A (COOLING MARTYN ; JONES 1-16 ALFRED (GB); KNITMESH LTD (GB)) 28. September 2000 (2000-09-28) das ganze Dokument 1-16 AU 504 777 B (THOMAS N F) Α 25. Oktober 1979 (1979-10-25) das ganze Dokument A EP 0 911 297 A (KING JOSEPH A) 1-16 28. April 1999 (1999-04-28) das ganze Dokument Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Slehe Anhang Patentfamilie X 'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht koliidieri, sondern nur zum Verständnis des der Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den aligemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundellegenden Theorie angegeben ist "E" älleres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden 'L' Veröffentlichung, die geeignei ist, einen Prioritätsanspruch zweileihaft er-scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht gonannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtel werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheltegend ist soli oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist Datum des Abschlusses der internationalen Recherche Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 9. Juli 2003 15/07/2003 Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Bevollmächtigter Bediensteter Europäisches Patentami, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 Liebig, T

INTERNATION FOR RECHERCHENBERICHT

Internales Aktenzeichen
PCT/EP 03/03917

	PC1/EP 03/0391/					
C.(Fortsetz	Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN					
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommo	enden Telba	Betr. Anspruch Nr.			
Α	US 4 915 955 A (GOEMOERI JANOS) 10. April 1990 (1990-04-10) das ganze Dokument		1-16			
A	10. April 1990 (1990-04-10)		1-16			

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Palentfamilie gehören

Intel iles Aktenzelchen
PCT/EP 03/03917

WO	10029082 0056371 504777 0911297	A A B	03-01-2002 28-09-2000 25-10-1979 28-04-1999	AU WO AU AU	3308700 0056371 504777 2157677	A A1 B2	03-01-2002 09-10-2000 28-09-2000 25-10-1979 03-08-1978
AU	504777	В	25-10-1979	AU AU	0056371 504777	A1 B2	28-09-2000
AU	504777	В	25-10-1979	AU AU	504777	B2	25-10-1979
				AU			
		A	28-04-1999		2157677	Α	03-08-1978
EP	0911297	A	28-04-1999	115			
					6217892		17-04-2001
				CA	2250379		24-04-1999
				DE	69810735		20-02-2003
				EP	0911297		28-04-1999
				US	2002081325		27-06-2002
				US	6190547	B1	20-02-2001
				US	6383507	B1	07-05-2002
US	4915955	A	10-04-1990	СН	673225		28-02-1990
				AT	389802		12-02-1990
				AT	176487		15-07-1989
				AU	590379		02-11-1989
				AU	6785487		29-10-1987
				BE	1000083		02-02-1988
				BR	8701885		02-02-1988
				CA	1288334		03-09-1991
				CZ	8702804		12-02-1997
				CZ	9602925		15-04-1998
				DE	3620609		05-11-1987
				DE	3645266		04-05-1995
				DK	204587		23-10-1987
				ES	2004931		16-02-1989
				FR	2597347		23-10-1987
				GB	2189394		28-10-1987
				GR	870601		17-08-1987
				HU	45383		28-07-1988 09-03-1991
				IN	168298		14-03-1991
				IT	1216911		02-09-1996
				JP	2089259		17-01-1996
				JP	8002769		07-11-1987
				JP	62255401		30-04-1997
				JP	2604569	_	03-09-1996
				JP MV	8225418		23-07-1993
				MX	169758 8700749		16-11-1987
				NL NZ			27-03-1990
				NZ	220008		12-12-1988
				PH	22798		26-04-1993
				SE	468968		23-10-1987
				SE SK	8701500 280487		08-07-1998
	08071339		19-03-1996	KEIN			